

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

YOSHI KAWA et al
March 30, 2004
BSNB, LLP
763-205-8000
0171-10798051
3 of 3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 4 3 2 1
Application Number:

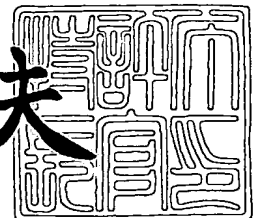
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 9 4 3 2 1]

出 願 人 信越化学工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 9 0 3 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 15134

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G03F 1/08

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

 【氏名】 稲月 判臣

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

 【氏名】 吉川 博樹

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

 【氏名】 岡崎 智

【特許出願人】

 【識別番号】 000002060

 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079304

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

 【識別番号】 100114513

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスク並びにそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 露光光に対して透明な基板上に位相シフト膜を設けた位相シフトマスクブランクであって、上記位相シフト膜が、金属及びシリコンを含み、かつ金属とシリコンの組成比が互いに異なる複数の層を、位相シフト膜の基板側から表層側に向かってエッチングレートが速い層が基板側、エッチングレートが遅い層が表層側となるように順に積層したものであることを特徴とする位相シフトマスクブランク。

【請求項 2】 上記位相シフト膜が、金属シリサイド酸化物、金属シリサイド窒化物、金属シリサイド酸化窒化物、金属シリサイド酸化炭化物、金属シリサイド窒化炭化物又は金属シリサイド酸化窒化炭化物であることを特徴とする請求項 1 記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 3】 上記金属が、モリブデンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 4】 上記位相シフト膜中の層が、位相シフト膜の基板側から表層側に向かってモリブデンに対するシリコンの組成比が増大するように積層されていることを特徴とする請求項 3 記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 5】 露光に使用する光の波長における基板面内の位相差分布の中心値が 180 ± 10 度であり、かつ基板面内の透過率分布の中心値が $3 \sim 40\%$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項の位相シフトマスクブランク。

【請求項 6】 露光に使用する光の波長における基板面内の位相差分布が、その中心値に対して ± 2.0 度以内であり、かつ基板面内の透過率分布が、その中心値に対して $\pm 0.15\%$ 以内であることを特徴とする請求項 5 記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 7】 露光光に対して透明な基板上に位相シフト膜を設けた位相シフトマスクブランクの製造方法であって、2 つ以上のターゲットを同時に放電さ

せることができるスパッタリング装置を用い、2種以上の金属シリサイドターゲットを組み合わせ、又は1種以上の金属シリサイドターゲットと、金属ターゲット、シリコンターゲットのいずれか若しくはその両方とを組み合わせ用いてスパッタリングすることにより上記基板上に位相シフト膜を成膜することを特徴とする請求項1記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項8】 上記スパッタリングが反応性ガスを用いる反応性スパッタリングであり、上記位相シフト膜が、金属シリサイド酸化物、金属シリサイド窒化物、金属シリサイド酸化窒化物、金属シリサイド酸化炭化物、金属シリサイド窒化炭化物又は金属シリサイド酸化窒化炭化物であることを特徴とする請求項7記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項9】 上記金属がモリブデンであることを特徴とする請求項7又は8記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項10】 上記位相シフト膜中の層を、位相シフト膜の基板側から表層側に向かってモリブデンに対するシリコンの組成比が増大するように積層することを特徴とする請求項9記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項11】 請求項1乃至6のいずれか1項記載の位相シフトマスクブランクの位相シフト膜がパターン形成されてなることを特徴とする位相シフトマスク。

【請求項12】 請求項1乃至6のいずれか1項記載の方法により得られた位相シフトマスクブランクの位相シフト膜上にリソグラフィー法にてレジストパターンを形成した後、エッチング法にて位相シフト膜のレジスト膜非被覆部分を除去し、次いでレジスト膜を除去することを特徴とする位相シフトマスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路等の製造などに用いられる位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスク並びにそれらの製造方法に関し、特に、位相シフト膜によって露光波長の光を減衰させるハーフトーン型の位相シフトマスクブランク及

び位相シフトマスク並びにそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

IC、LSI及びVLSI等の半導体集積回路の製造をはじめとして、広範囲な用途に用いられているフォトマスクは、基本的には透光性基板上にクロムを主成分とした遮光膜を有するフォトマスクブランクの該遮光膜に、フォトリソグラフィ法を応用して紫外線や電子線等を使用することにより、所定のパターンを形成したものである。近年では半導体集積回路の高集積化等の市場要求に伴ってパターンの微細化が急速に進み、これに対して露光波長の短波長化を図ることにより対応してきた。しかしながら、露光波長の短波長化は解像度を改善する反面、焦点深度の減少を招き、プロセスの安定性が低下し、製品の歩留まりに悪影響を及ぼすという問題があった。

【0003】

このような問題に対して有効なパターン転写法の一つとして位相シフト法があり、微細パターンを転写するためのマスクとして位相シフトマスクが使用されている。

【0004】

この位相シフトマスク（ハーフトーン型位相シフトマスク）は、例えば、図10（A）、（B）に示したように、マスク上のパターン部分を形成している位相シフター部（第2の光透過部）bと、位相シフターの存在しない基板露出部（第1の光透過部）aとを有し、両者を透過してくる光の位相差を図10（B）に示したように 180° とすることで、パターン境界部分の光の干渉により、干渉した部分で光強度はゼロとなり、転写像のコントラストを向上させることができるものである。また、位相シフト法を用いることにより、必要な解像度を得るための焦点深度を増大させることが可能となり、クロム膜等からなる一般的な遮光パターンをもつ通常のマスクを用いた場合に比べて、解像度の改善と露光プロセスのマージンを向上させることが可能なものである。

【0005】

上記位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過特性によって、完全透過型

位相シフトマスクとハーフトーン型位相シフトマスクとに実用的には大別することができる。完全透過型位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過率が基板露出部と同等であり、露光波長に対して透明なマスクである。ハーフトーン型位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過率が基板露出部の数%～数十%程度のものである。

【0006】

図1にハーフトーン型位相シフトマスクブランク、図2にハーフトーン型位相シフトマスクの基本的な構造をそれぞれ示す。図1のハーフトーン型位相シフトマスクブランクは透明基板1のほぼ全面にハーフトーン位相シフト膜2を形成したものである。また、図2のハーフトーン型位相シフトマスクは、上記位相シフト膜2をパターン化したもので、基板1上のパターン部分を形成する位相シフター部2a、位相シフターの存在しない基板露出部1aからなる。ここで、位相シフター部2aを透過した光は基板露出部1aを通過した光に対し、位相シフトされ、位相シフター部2aの透過率は被転写基板上のレジストに対しては感光しない光強度に設定される。従って、露光光を実質的に遮断する遮光機能を有する。

【0007】

上記ハーフトーン型位相シフトマスクとしては、構造が簡単で製造が容易な単層型のハーフトーン型位相シフトマスクがある。この単層型のハーフトーン型位相シフトマスクとしては、特開平7-140635号公報（特許文献1）記載のMoSiO₂、MoSiON等のMoSi系の材料からなる位相シフターを有するものなどが提案されている。

【0008】

位相シフト膜は、通常、スパッタリングによって成膜されるが、成膜した際に所望の透過率が得られるように金属とシリコンの組成を調整して混合、焼結した金属シリサイドターゲット1つを使用して成膜する。このような方法で成膜した位相シフト膜は、膜の深さ方向において金属とシリコンの組成比は一定となる。

【0009】

このような位相シフトマスクブランクから位相シフトマスクを作製する際、通常、反応性イオンエッチング（RIE）によりパターンニングを行うが、各元素

の組成が膜の深さ方向で一定な膜は R I E を行う際、エッチングは基板側に向かう縦方向だけではなく、横方向に向かってもエッチングが進み、エッチング終了時の位相シフト膜が残された部分とエッチングにより除去された部分の境界部の断面形状が斜めになる。この境界部が斜めになると、このマスクを使用して露光を行う際に、マスクパターンの境界部のコントラストが鮮明でなくなり、微細なパターンを露光する際にコントラストがつかないという問題があった。

【0010】

【特許文献1】

特開平7-140635号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、エッチングによりマスクパターンを形成する際、特に、反応性イオンエッチング（R I E）によりマスクパターンを形成する際に、エッチ断面形状の垂直性が良い位相シフトマスクブランク及びそれを用いた位相シフトマスク並びにそれらの製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、露光光に対して透明な基板上に位相シフト膜を設けた位相シフトマスクブランクの位相シフト膜を、金属及びシリコンを含み、かつ金属とシリコンの組成比が互いに異なる複数の層を、位相シフト膜の基板側から表層側に向かってエッチングレートが速い層が基板側、エッチングレートが遅い層が表層側となるように順に積層したものとすることにより、エッチングによりマスクパターンを形成する際、特に、反応性イオンエッチング（R I E）によりマスクパターンを形成する際に、エッチ断面形状の垂直性が良い位相シフトマスクブランクが得られ、これを用いた位相シフトマスクのエッチ断面形状の垂直性が向上すること、このような位相シフトマスクブランクが、露光光に対して透明な基板上に、2つ以上のターゲットを同時に放電させることができるスパッタリング装置を用い、2種以上の金属シリサイド

ターゲットを組み合わせ、又は1種以上の金属シリサイドターゲットと、金属ターゲット、シリコンターゲットのいずれか若しくはその両方とを組み合わせ、用いてスパッタリングして位相シフト膜を成膜することにより得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0013】

従って、本発明は、下記の位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスク並びにそれらの製造方法を提供する。

請求項1：

露光光に対して透明な基板上に位相シフト膜を設けた位相シフトマスクブランクであって、上記位相シフト膜が、金属及びシリコンを含み、かつ金属とシリコンの組成比が互いに異なる複数の層を、位相シフト膜の基板側から表層側に向かってエッチングレートが速い層が基板側、エッチングレートが遅い層が表層側となるように順に積層したものであることを特徴とする位相シフトマスクブランク。

請求項2：

上記位相シフト膜が、金属シリサイド酸化物、金属シリサイド窒化物、金属シリサイド酸化窒化物、金属シリサイド酸化炭化物、金属シリサイド窒化炭化物又は金属シリサイド酸化窒化炭化物であることを特徴とする請求項1記載の位相シフトマスクブランク。

請求項3：

上記金属が、モリブデンであることを特徴とする請求項1又は2記載の位相シフトマスクブランク。

請求項4：

上記位相シフト膜中の層が、位相シフト膜の基板側から表層側に向かってモリブデンに対するシリコンの組成比が増大するように積層されていることを特徴とする請求項3記載の位相シフトマスクブランク。

請求項5：

露光に使用する光の波長における基板面内の位相差分布の中心値が 180 ± 10 度であり、かつ基板面内の透過率分布の中心値が3～40%であることを特徴と

する請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項の位相シフトマスクブランク。

請求項 6：

露光に使用する光の波長における基板面内の位相差分布が、その中心値に対して ± 2.0 度以内であり、かつ基板面内の透過率分布が、その中心値に対して $\pm 0.15\%$ 以内であることを特徴とする請求項 5 記載の位相シフトマスクブランク。

請求項 7：

露光光に対して透明な基板上に位相シフト膜を設けた位相シフトマスクブランクの製造方法であって、2 つ以上のターゲットを同時に放電させることができるスパッタリング装置を用い、2 種以上の金属シリサイドターゲットを組み合わせ、又は 1 種以上の金属シリサイドターゲットと、金属ターゲット、シリコンターゲットのいずれか若しくはその両方とを組み合わせ用いてスパッタリングすることにより上記基板上に位相シフト膜を成膜することを特徴とする請求項 1 記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

請求項 8：

上記スパッタリングが反応性ガスを用いる反応性スパッタリングであり、上記位相シフト膜が、金属シリサイド酸化物、金属シリサイド窒化物、金属シリサイド酸化窒化物、金属シリサイド酸化炭化物、金属シリサイド窒化炭化物又は金属シリサイド酸化窒化炭化物であることを特徴とする請求項 7 記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

請求項 9：

上記金属がモリブデンであることを特徴とする請求項 7 又は 8 記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

請求項 10：

上記位相シフト膜中の層を、位相シフト膜の基板側から表層側に向かってモリブデンに対するシリコンの組成比が増大するように積層することを特徴とする請求項 9 記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

請求項 11：

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の位相シフトマスクブランクの位相シフト

膜がパターン形成されてなることを特徴とする位相シフトマスク。

請求項 12:

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の方法により得られた位相シフトマスクブランクの位相シフト膜上にリソグラフィ法にてレジストパターンを形成した後、エッチング法にて位相シフト膜のレジスト膜非被覆部分を除去し、次いでレジスト膜を除去することを特徴とする位相シフトマスクの製造方法。

【0014】

本発明によれば、露光光に対して透明な基板上に位相シフト膜を設けた位相シフトマスクブランクの位相シフト膜を、金属及びシリコンを含み、かつ金属とシリコンの組成比が互いに異なる複数の層を、位相シフト膜の基板側から表層側に向かってエッチングレートが速い層が基板側、エッチングレートが遅い層が表層側となるように順に積層したものとすることにより、エッチングによりマスクパターンを形成する際、特に、反応性イオンエッチング（RIE）によりマスクパターンを形成する際に、エッチ断面形状の垂直性が良い位相シフトマスクブランクが得られ、これを用いた位相シフトマスクのエッチ断面形状の垂直性を向上させることができ、これによって、より精密なパターンニングが可能となり、更なる半導体集積回路の微細化、高集積化に十分対応することが可能となる。

【0015】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明の位相シフトマスクブランクは、露光光に対して透明な基板上に、位相シフト膜として、金属及びシリコンを含み、かつ金属とシリコンの組成比が互いに異なる複数の層を、位相シフト膜の基板側から表層側に向かってエッチングレートが速い層が基板側、エッチングレートが遅い層が表層側となるように順に積層したものを設けたものである。

【0016】

具体的には、図 3 に示されるように、石英、 CaF_2 等の露光光が透過する透明基板 1 上に、金属及びシリコンを含み、かつ金属とシリコンの組成比が互いに異なる複数（図 3 の場合、2 つ）の層 21, 22 を、位相シフト膜の基板側から表層側に向かってエッチングレートが速い層 21 が基板側、エッチングレートが

遅い層 22 が表層側となるように順に積層したものを位相シフト膜 2 として設けたものが挙げられる。

【0017】

本発明においては、上記位相シフト膜が、金属シリサイド酸化物、金属シリサイド窒化物、金属シリサイド酸化窒化物、金属シリサイド酸化炭化物、金属シリサイド窒化炭化物、金属シリサイド酸化窒化炭化物等の金属シリサイド化合物であることが好ましく、特に上記金属がモリブデンであるもの、即ち、モリブデンシリサイド酸化物 (MoSiO)、モリブデンシリサイド窒化物 (MoSiN)、モリブデンシリサイド酸化窒化物 (MoSiON)、モリブデンシリサイド酸化炭化物 (MoSiOC)、モリブデンシリサイド窒化炭化物 (MoSiNC)、モリブデンシリサイド酸化窒化炭化物 (MoSiONC) 等のモリブデンシリサイド化合物であることが好ましい。

【0018】

本発明において、特に上記金属がモリブデンである場合、即ち、位相シフト膜が上述したようなモリブデンシリサイド化合物の場合、上記位相シフト膜中の層が、位相シフト膜の基板側から表層側に向かってモリブデンに対するシリコンの組成比が増大するように積層されていることが好ましい。

【0019】

なお、上記モリブデンシリサイド化合物の組成は、特に限定されるものではないが、モリブデンシリサイド酸化物 (MoSiO) の場合は、 $\text{Mo} = 1 \sim 30$ 原子%、 $\text{Si} = 25 \sim 60$ 原子%、 $\text{O} = 30 \sim 80$ 原子%、モリブデンシリサイド窒化物 (MoSiN) の場合は、 $\text{Mo} = 1 \sim 30$ 原子%、 $\text{Si} = 25 \sim 60$ 原子%、 $\text{N} = 30 \sim 80$ 原子%であることが好ましい。

【0020】

また、モリブデンシリサイド酸化窒化物 (MoSiON) の場合は、 $\text{Mo} = 1 \sim 30$ 原子%、 $\text{Si} = 25 \sim 60$ 原子%、 $\text{O} = 1 \sim 40$ 原子%、 $\text{N} = 1 \sim 60$ 原子%、モリブデンシリサイド酸化炭化物 (MoSiOC) の場合は、 $\text{Mo} = 1 \sim 30$ 原子%、 $\text{Si} = 25 \sim 60$ 原子%、 $\text{O} = 20 \sim 70$ 原子%、 $\text{C} = 1 \sim 30$ 原子%、モリブデンシリサイド窒化炭化物 (MoSiNC) の場合は、 $\text{Mo} = 1 \sim$

30原子%、Si=25~60原子%、N=20~70原子%、C=1~30原子%、モリブデンシリサイド酸化窒化炭化物(MoSiONC)の場合は、Mo=1~30原子%、Si=25~60原子%、O=1~40原子%、N=1~60原子%、C=1~30原子%であることが好ましい。

【0021】

更に、本発明の位相シフトマスクブランクにおいては、位相シフト膜を、例えば、互いに異なる金属化合物からなる位相シフト膜を複数積層したものとすることもできる。

【0022】

また、本発明において、位相シフトマスクブランクは、露光に使用する光の波長におけるその基板面内(即ち、露光光が透過する各位置)の位相差(即ち、入射した露光光と位相シフト膜により変換された光との位相差)分布の中心値が 180 ± 10 度であり、かつ基板面内の透過率分布の中心値が3~40%であることが好ましく、更に基板面内の位相差分布が、その中心値に対して ± 2.0 度以内であり、かつ基板面内の透過率分布が、その中心値に対して ± 0.15 %以内であることが好ましい。

【0023】

本発明の位相シフトマスクブランクにおいて、位相シフト膜は、金属及びシリコンを含み、かつ金属とシリコンの組成比が互いに異なる複数の層を積層したものであるが、このような位相シフト膜は、例えば、金属シリサイドターゲットを用いたスパッタリングにより成膜することができ、この位相シフト膜を、露光光に対して透明な基板上に成膜することにより、位相シフトマスクブランクが製造される。この場合、成膜される位相シフト膜中の各層の金属とシリコンの組成比(原子比)を変えるには、各層を成膜する毎に成膜される層の金属とシリコンの組成比に対応した組成比の金属シリサイドターゲットをそれぞれ用いて積層成膜することもできるが、本発明においては、2つ以上のターゲットを同時に放電させることができるスパッタリング装置を用い、2種以上の金属シリサイドターゲットを組み合わせ、又は1種以上の金属シリサイドターゲットと、金属ターゲット、シリコンターゲットのいずれか若しくはその両方とを組み合わせ用いて

スパッタリングすることにより上記基板上に位相シフト膜を成膜することが好ましい。ここで、複数のターゲットを同時に放電してスパッタリングを行い、夫々のターゲットから飛散する膜成分を合成しながら成膜することで所望の組成の膜が得られる（一般にコースパッタ（co sputter）という）。なお、この場合、基板は、夫々のターゲットからの膜成分が均一に混合されるように、基板を自転させる機構を有するスパッタ装置により基板を回転させながら成膜することが好ましい。

【0024】

このように、2つ以上のターゲットを同時に放電させることができるスパッタリング装置を用い、ターゲットを上記のように組み合わせて用いることで、それぞれの投入電力を成膜される位相シフト膜中の各層の金属とシリコンの組成比が所望の値になるように設定するだけで、ターゲットを交換することなく連続的に金属とシリコンの組成比が異なる層を成膜することができる。

【0025】

即ち、金属に対するシリコンの組成比を上げたい場合は、シリコンの比率が高い金属シリサイドターゲット若しくはシリコンターゲットの投入電力を上げる、又はシリコンの比率が低い金属シリサイドターゲット若しくは金属ターゲットの投入電力を下げることで、金属に対するシリコンの組成比を増大させることができる。同様に、金属に対するシリコンの組成比を下げたい場合は、シリコンの比率が高い金属シリサイド若しくはシリコンターゲットの投入電力を下げる、又はシリコンの比率が低い金属シリサイドターゲット若しくは金属ターゲットの投入電力を上げることで、金属に対するシリコンの組成比を減少させることができる。また、位相シフト膜中の各層においてその組成を連続的に変化させながら成膜することも可能である。

【0026】

なお、ターゲットの数は、組成の異なるターゲット種毎に1つずつ用いても、ターゲット種毎に複数個ずつ用いてもよい。この場合、全ターゲット種を同一個数ずつ用いることに限られず、1つだけ用いるターゲット種と複数個用いるターゲット種があってもよい。

【0027】

エッチング、特に反応性イオンエッチング（RIE）によりマスクパターンを形成する際の位相シフト膜と膜除去部との境界の垂直性の調整は、上記のような方法で位相シフト膜を金属とシリコンの組成比を変化させた層を積層することで調整でき、位相シフト膜の基板側から表層側に向かってエッチングレートが速い層が基板側、エッチングレートが遅い層が表層側となるように順に積層することで、エッチ断面形状の垂直性が良い位相シフトマスクを得ることができる。これらの層の数は、2層に限られず、3層以上の複層であってもよい。なお、その上限は、特に限定されるものではないが、10層以下であることが好ましい。また、膜の厚さ方向に向かって層の境界が実質的に現れない程度に連続的に変化させてもよい。

【0028】

また、各ターゲットに対する投入電力も適宜選定され、特に制限されないが、ターゲット、特にシリコンを含むターゲットである金属シリサイドターゲット及びシリコンターゲットが安定に放電できる範囲であればよく、単位面積当たりの投入電力としては $0.2 \sim 20 \text{ W/cm}^2$ であることが好ましい。

【0029】

本発明の位相シフトマスクブランクの製造方法においては、位相シフト膜の成膜に用いるスパッタリングターゲットとして、金属シリサイド又は金属シリサイド化合物を成膜する場合は、2種以上の金属シリサイドターゲットを組み合わせ、又は1種以上の金属シリサイドターゲットと、金属ターゲット、シリコンターゲットいずれか若しくはその両方とを組み合わせ用いる、特に、モリブデンシリサイド又はモリブデンシリサイド化合物を成膜する場合は、2種以上のモリブデンシリサイドターゲットを組み合わせ、又は1種以上のモリブデンシリサイドターゲットと、モリブデンターゲット、シリコンターゲットのいずれか若しくはその両方とを組み合わせ用いる。更に、膜の組成を一定に保つために酸素、窒素のいずれか又はその両方を添加した金属シリサイドを用いてもよい。

【0030】

本発明において、スパッタリング法は、直流電源を用いたものでも高周波電源

を用いたものでもよく、また、マグネトロンスパッタリング方式であっても、コンベンショナル方式であってもよい。

【0031】

スパッタリングガスとしては、Ar, Ne, Kr, Xe等の不活性ガスを用いることができるが、本発明においては、特に反応性ガスを用いた反応性スパッタリング法が好ましく、この場合、不活性ガスと共に、必要に応じてN₂ガスやO₂ガス、NOガス、NO₂ガス、N₂Oガス等の各種酸化窒素ガス、COガス、CO₂ガスなどの反応性ガスを用いれば、スパッタリングは反応性スパッタリングとなり、その添加量を適宜調整することにより位相シフト膜は所望の組成をもつ金属シリサイド化合物となる。スパッタリングガスの導入方法としては、各種スパッタリングガスを別々にチャンバー内に導入してもよいし、いくつかのガスをまとめて又は全てのガスを混合して導入してもよい。

【0032】

この場合、成膜される位相シフト膜の透過率を上げたいときには、膜中に酸素、窒素又はその両方が多く取込まれるようにスパッタリングガスに添加する酸素や窒素を含むガスの量を増やす方法、スパッタリングターゲットに予め酸素や窒素を多く添加したターゲットを用いることにより透過率の向上が可能である。なお、酸素を増やしすぎると、成膜される位相シフト膜の薬品耐性が低下したり、屈折率が下がり位相を180度シフトさせるために必要な膜厚が厚くなったりするなどの悪影響が生じるおそれがあるため、例えば、相対的にシリコンを多く含むターゲット又はシリコンターゲットへの投入電力を増加させる方法などにより、位相シフト膜中のシリコンの含有量を増やして透過率を上げることも有効である。

【0033】

また、図5に示されるように、位相シフト膜2上に、Cr系遮光膜3を形成すること、図6に示されるように、Cr系遮光膜3からの反射を低減させるCr系反射防止膜4をCr系遮光膜3上に形成することもできる。更に、図7に示されるように、位相シフト膜2上に、基板1側から第1のCr系反射防止膜4、Cr系遮光膜3、第2のCr系反射防止膜4'を順に形成することもできる。

【0034】

この場合、Cr系遮光膜又はCr系反射防止膜としてはクロム酸化炭化物(CrOC)又はクロム酸化窒化炭化物(CrONC)若しくはこれらを積層したものをを用いることが好ましい。

【0035】

このようなCr系遮光膜又はCr系反射防止膜は、クロム単体又はクロムに酸素、窒素、炭素のいずれか又はこれらを組み合わせたものを添加したターゲットを用い、不活性ガスに反応性ガスを添加してスパッタリングする反応性スパッタリングにより成膜することができる。

【0036】

具体的には、例えば、CrONC膜を成膜する場合には、スパッタリングガスとして、CH₄、CO₂、CO等の炭素を含むガスと、NO、NO₂、N₂等の窒素を含むガスと、CO₂、NO、O₂等の酸素を含むガスとをそれぞれ1種以上と、Ar、Ne、Kr、Xe等の不活性ガスとを混合したガスを用いることができる。特に、炭素源ガス及び酸素源ガスとしてCO₂ガスを用いることが基板面内均一性、製造時の制御性の点から好ましい。スパッタリングガスの導入方法としては、各種スパッタリングガスを別々にチャンバー内に導入してもよいし、いくつかのガスをまとめて又は全てのガスを混合して導入してもよい。

【0037】

本発明の位相シフトマスクは、上述した位相シフトマスクブランクの位相シフト膜がパターン形成されてなるものである。図4に示されるように、パターン化された位相シフター部間が第1光透過部(基板露出部)1a、パターン化された位相シフト膜(位相シフター部)が第2光透過部2aとなるものである。なお、図4中21a、22aは、各々図3中のエッチングレートが速い層21、エッチングレートが遅い層22に対応する層である。

【0038】

このような位相シフトマスクは、位相シフトマスクブランクの位相シフト膜上にリソグラフィー法にてレジストパターンを形成した後、エッチング法にて位相シフト膜のレジスト膜非被覆部分を除去し、次いでレジスト膜を除去することに

より製造することができる。

【0039】

具体的には、図4に示されるような位相シフトマスクを製造する場合は、図8(A)に示されるように、上記のようにして基板11上に位相シフト膜12を形成した後、更にレジスト膜13を形成し、図8(B)に示されるように、レジスト膜13をリソグラフィー法によりパターンニングし、更に、図8(C)に示されるように、位相シフト膜12をエッチングした後、図8(D)に示されるように、レジスト膜13を剥離する方法が採用し得る。この場合、レジスト膜の塗布、パターンニング（露光、現像）、エッチング、レジスト膜の除去は、公知の方法によって行うことができる。

【0040】

なお、位相シフト膜上にCr系遮光膜及び／又はCr系反射防止膜（Cr系膜）を形成した場合には、露光に必要な領域の遮光膜及び／又は反射防止膜をエッチングにより除去し、位相シフト膜を表面に露出させた後、上記同様に位相シフト膜をパターンニングすることにより、図9に示されるような基板外周縁側にCr系膜3が残った位相シフトマスクを得ることができる。また、Cr系膜の上にレジストを塗布し、パターンニングを行い、Cr系膜と位相シフト膜をエッチングでパターンニングし、更に露光に必要な領域のCr系膜のみを選択エッチングにより除去し、位相シフトパターンを表面に露出させて、位相シフトマスクを得ることもできる。

【0041】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0042】

【実施例1】

図11に示されるような、ターゲットを4個有するカソード構造であり、基板を自転させる回転機構を有する直流スパッタリング装置（図11において、31はチャンバー、32は基板、33はターゲット、34はスパッタリングガス導入

口を表す)を用い、ターゲットとして $\text{MoSi}_{3.66}$ ターゲット(スパッタリング面の面積 38 cm^2)を2個、 Si ターゲット(スパッタリング面の面積 38 cm^2)を2個、スパッタガスとして Ar , N_2 , N_2O を用い、表1に示した条件で、1辺 152 mm の正方形形状の石英基板上に、各ターゲットの投入電力を表1に示したように調整して、基板を回転させながらモリブデンとシリコンの組成比が互いに異なる2層のモリブデンシリサイド酸化窒化物からなる位相シフト膜を成膜した。

【0043】

【表1】

	スパッタリングガス (流量:sccm)			ターゲット No.	1	2	3	4
	Ar	N_2	N_2O	ターゲット 組成	$\text{MoSi}_{3.66}$	$\text{MoSi}_{3.66}$	Si	Si
上層 (表層側)	5	20	0.5	投入電力	130W	52W	150W	250W
下層 (基板側)	5	20	2.2	投入電力	194W	70W	150W	250W

【0044】

成膜後の位相シフト膜の外周部を除く $142\text{ mm} \times 142\text{ mm}$ の範囲内の波長 193 nm における位相シフト量及び透過率を測定したところ、位相シフト量の分布は 178.84 ± 1.57 度、透過率の分布は $5.65 \pm 0.09\%$ であり、位相シフト膜の位相シフト量分布は ± 2.0 度以内、透過率分布は $\pm 0.15\%$ 以内であった。また、膜厚は 690 \AA であった。なお、位相差及び透過率の測定は、レーザーテック社製MPM-193で測定した。

【0045】

成膜されたこの位相シフト膜の深さ方向の組成をXPSで分析したところ、図12に示されるような結果が得られた。

【0046】

上層（表層側）と下層（基板側）でMoSiターゲットの投入電力を変えたことにより、Moに対するSiの組成比が上層で5.71、下層で4.86となり、上層と下層で金属に対するシリコンの組成が変化していることがわかる。

【0047】

また、得られた位相シフトマスクブランクを、図8に示されるような手順で反応性イオンエッチング（RIE）によりマスクパターンを形成することにより位相シフトマスクを製造したところ、その位相シフト膜と膜除去部との境界はほぼ垂直に形成されており、エッチ断面の垂直性は良好であった。

【0048】

[比較例1]

図11に示されるような、ターゲットを4個有するカソード構造であり、基板を自転させる回転機構を有する直流スパッタリング装置を用い、ターゲットとしてMoSi₉（スパッタリング面の面積38cm²）ターゲットを4個、スパッタガスとしてN₂、N₂O、COをそれぞれ40、0.6、1.0sccmの流量で用い、1辺152mmの正方形形状の石英基板上に、各ターゲットの投入電力を表2に示したようにして、基板を回転させながら1層のモリブデンシリサイド酸化窒化炭化物からなる位相シフト膜を成膜した。

【0049】

【表2】

ターゲット No.	1	2	3	4
ターゲット 組成	MoSi ₉	MoSi ₉	MoSi ₉	MoSi ₉
投入電力	220W	220W	150W	150W

【0050】

成膜後の位相シフト膜の外周部を除く142mm×142mmの範囲内の波長193nmにおける位相シフト量及び透過率を測定したところ、位相シフト量は

179.23±1.26°、透過率は6.19±0.13%であった。また、膜厚は790 Åであった。

【0051】

成膜されたこの位相シフト膜の深さ方向の組成をXPSで分析したところ、図13に示されるような結果が得られた。

【0052】

モリブデンシリサイドターゲットのみを用い、1層のモリブデンシリサイド酸化窒化炭化物を成膜したため、Moに対するSiの組成比は一定である。

【0053】

また、得られた位相シフトマスクブランクを、図8に示されるような手順で反応性イオンエッチング(RIE)によりマスクパターンを形成することにより位相シフトマスクを製造したところ、その位相シフト膜と膜除去部との境界は、基板側で裾引きがある状態であり、エッチ断面の垂直性は実施例1に比べ劣っていた。

【0054】

【発明の効果】

本発明の位相シフトマスクブランクは、エッチング、特に反応性イオンエッチング(RIE)によりマスクパターンを形成する際の、エッチ断面形状の垂直性が良いものであり、これによって、より精密なパターンニングが可能となり、更なる半導体集積回路の微細化、高集積化に十分対応することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

位相シフトマスクブランクの基本構造を示す断面図である。

【図2】

位相シフトマスクの基本構造を示す断面図である。

【図3】

本発明の一実施例に係る位相シフトマスクブランクの断面図である。

【図4】

同位相シフトマスクの断面図である。

【図 5】

本発明の一実施例に係る Cr 系遮光膜を設けた位相シフトマスクブランクの断面図である。

【図 6】

本発明の一実施例に係る Cr 系遮光膜及び Cr 系反射防止膜を設けた位相シフトマスクブランクの断面図である。

【図 7】

同別の位相シフトマスクブランクの断面図である。

【図 8】

位相シフトマスクの製造法を示した説明図であり、(A) はレジスト膜を形成した状態、(B) はレジスト膜をパターンニングした状態、(C) はエッチングを行った状態、(D) はレジスト膜を除去した状態の概略断面図である。

【図 9】

位相シフトマスクの他の実施例を示す断面図である。

【図 10】

(A)、(B) はハーフトーン型位相シフトマスクの原理を説明する図であり、(B) は (A) の X 部の部分拡大図である。

【図 11】

実施例で用いたスパッタリング装置の概略図である。

【図 12】

実施例 1 で得られた位相シフトマスクブランクの深さ方向の組成を示す図である。

【図 13】

比較例 1 で得られた位相シフトマスクブランクの深さ方向の組成を示す図である。

【符号の説明】

- 1, 11, 32 基板
- 2, 12 位相シフト膜
- 21 エッチングレートが速い層

2 2 エッチングレートが遅い層

3 C r 系遮光膜

4, 4' C r 系反射防止膜

1 a 第 1 光透過部 (基板露出部)

2 a 第 2 光透過部 (位相シフター部)

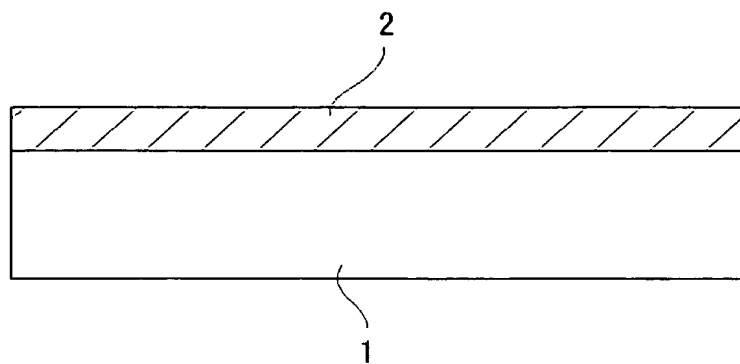
1 3 レジスト膜

3 3 ターゲット

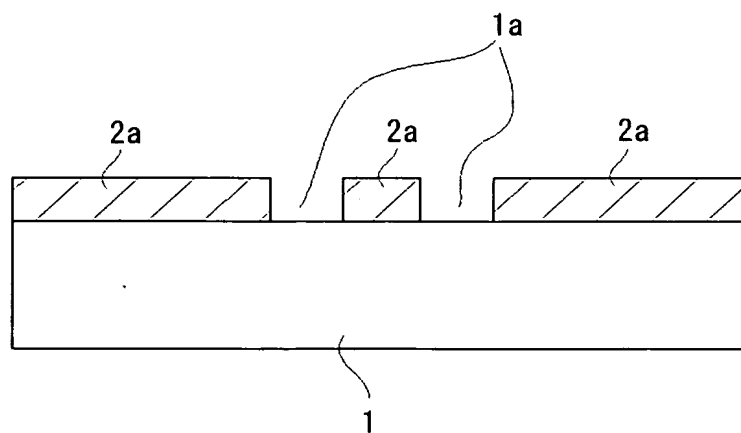
【書類名】

図面

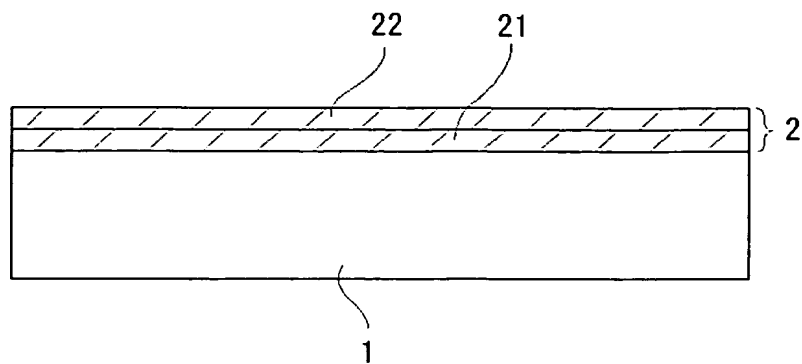
【図 1】



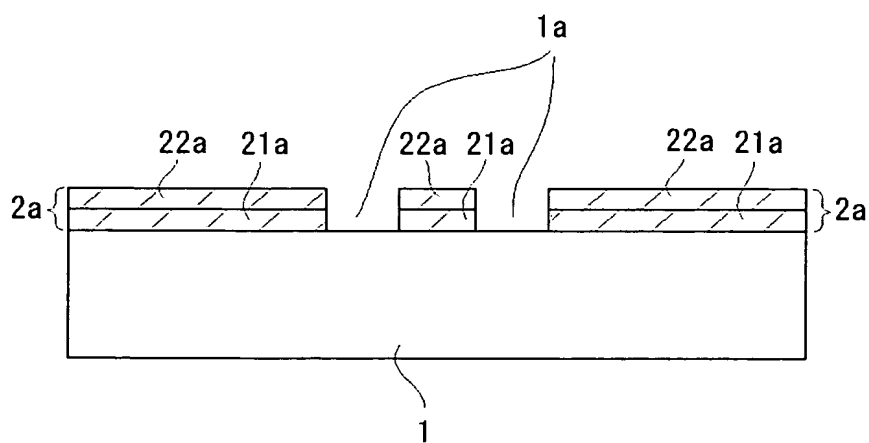
【図 2】



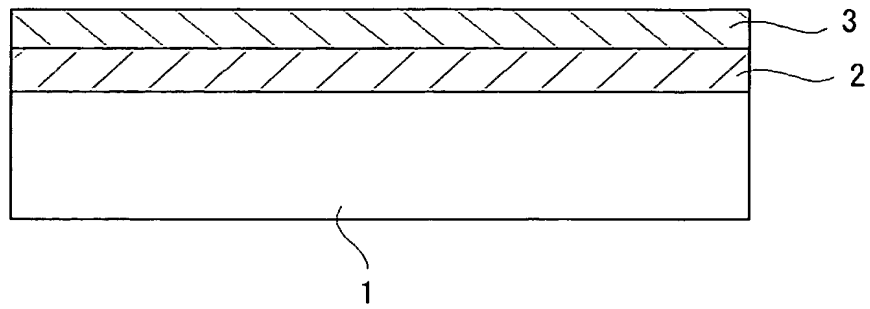
【図 3】



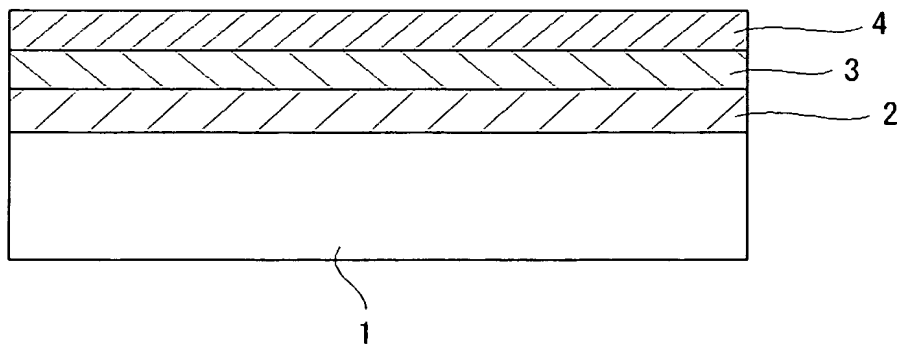
【図 4】



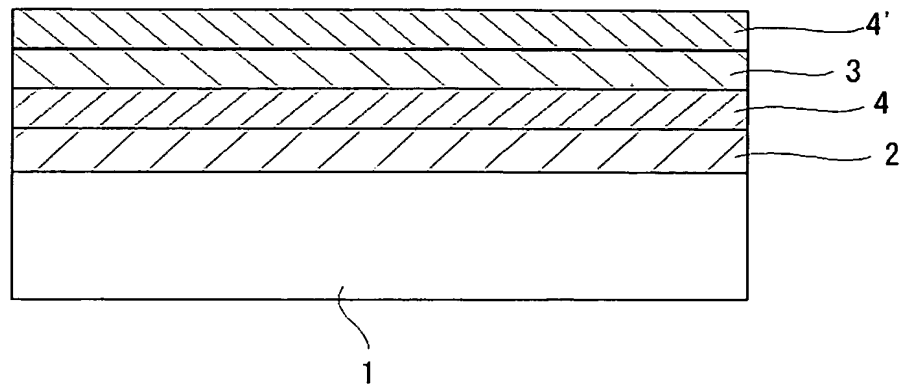
【図 5】



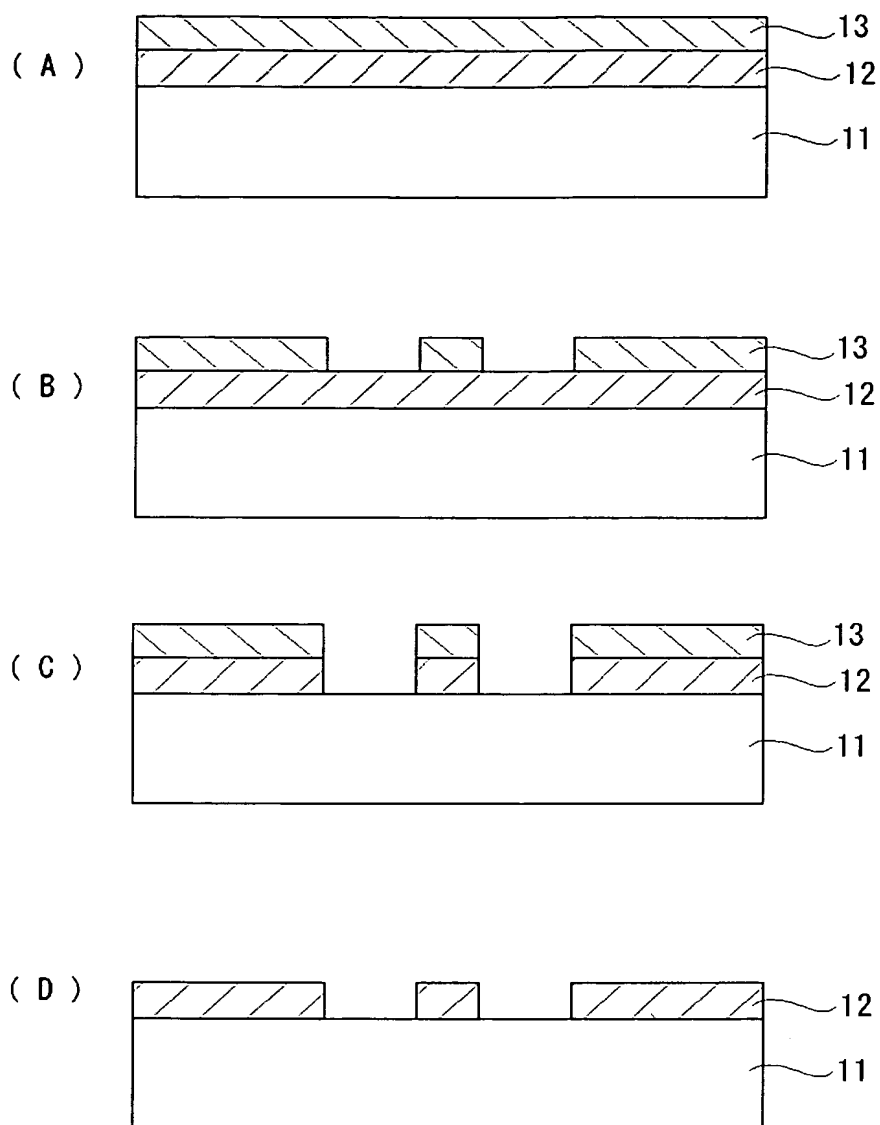
【図 6】



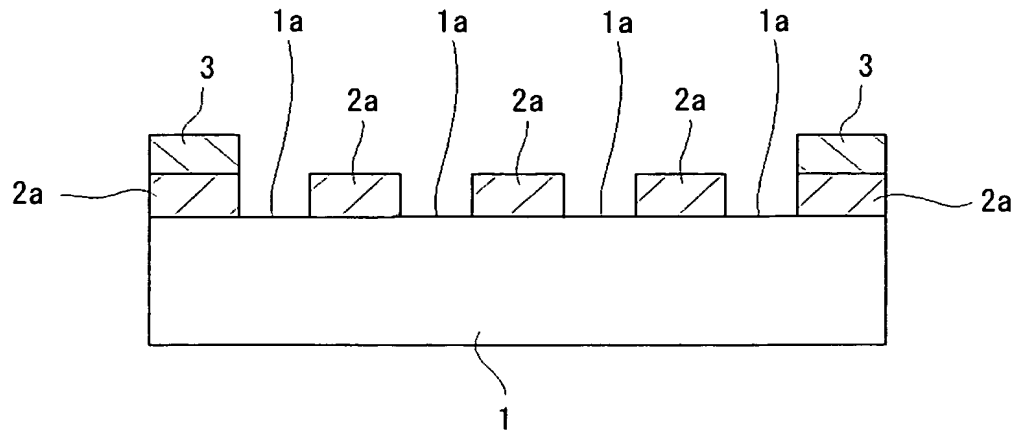
【図 7】



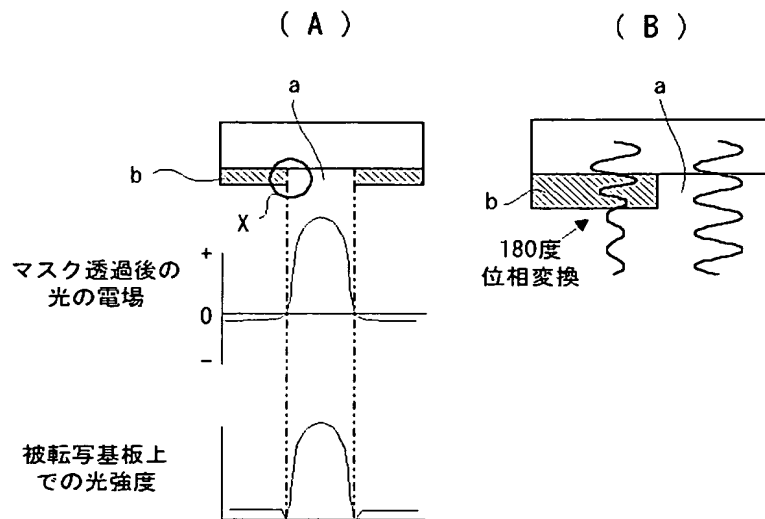
【図 8】



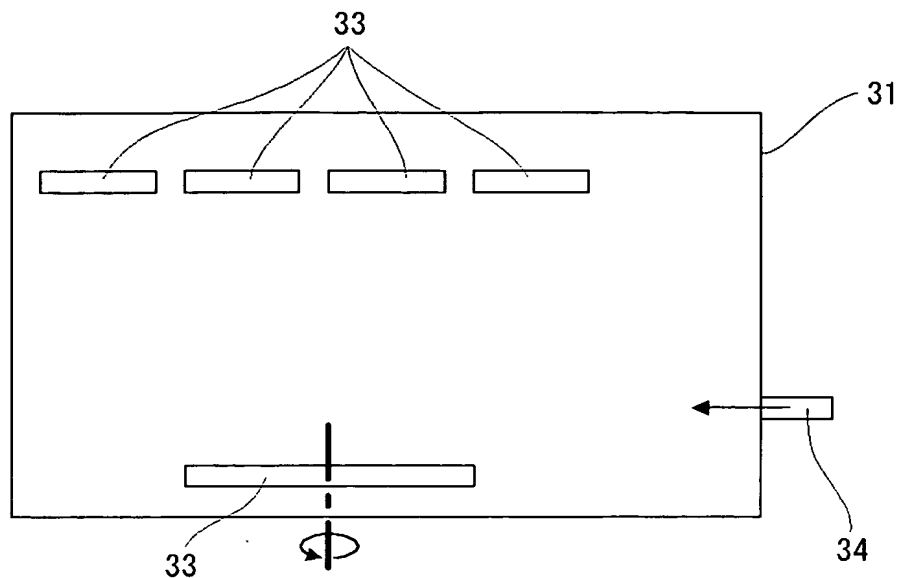
【図 9】



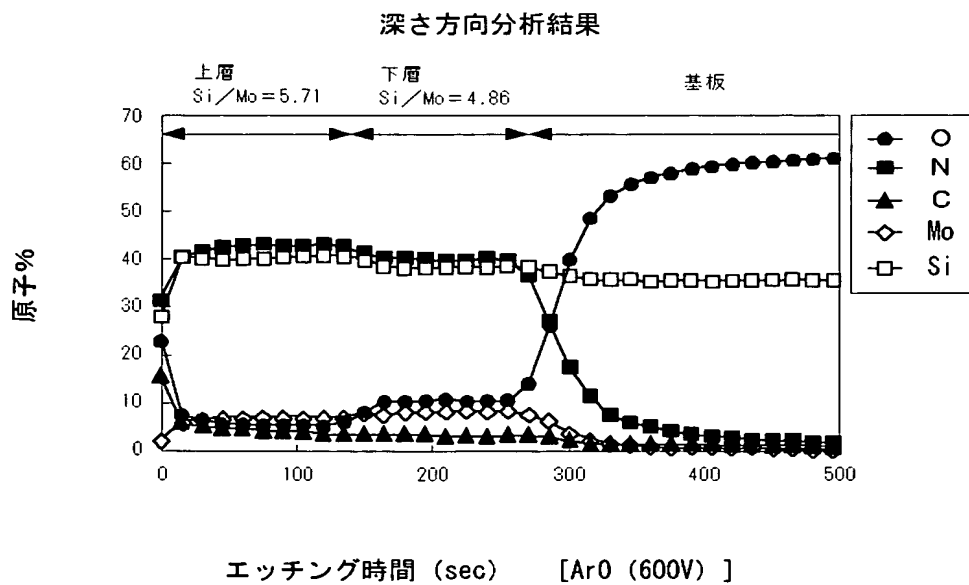
【図 10】



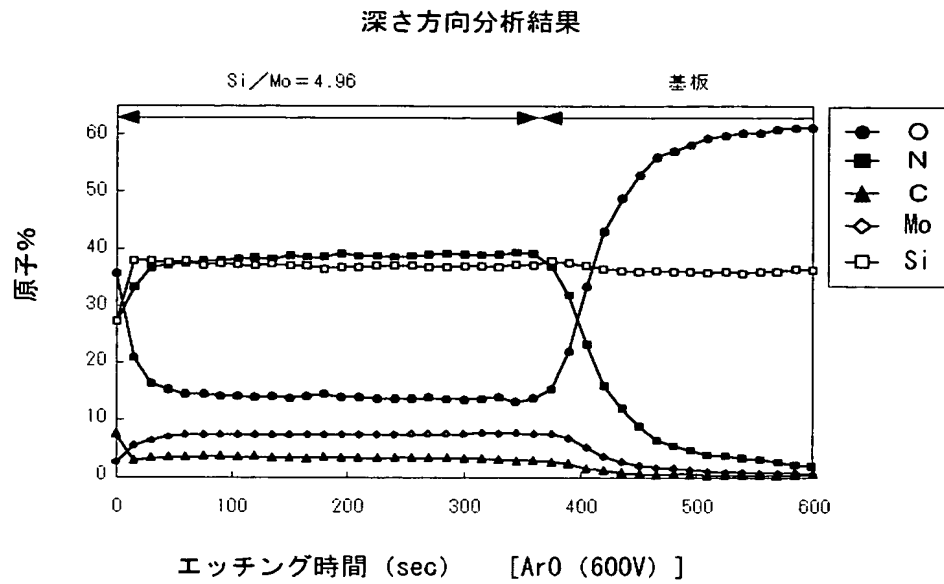
【図 11】



【図 12】



【図 13】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 露光光に対して透明な基板上に位相シフト膜を設けた位相シフトマスクブランクであって、上記位相シフト膜が、金属及びシリコンを含み、かつ金属とシリコンの組成比が互いに異なる複数の層を、位相シフト膜の基板側から表層側に向かってエッチングレートが速い層が基板側、エッチングレートが遅い層が表層側となるように順に積層したものであることを特徴とする位相シフトマスクブランク。

【効果】 本発明の位相シフトマスクブランクは、エッチング、特に反応性イオンエッチング（R I E）によりマスクパターンを形成する際の、エッチ断面形状の垂直性が良いものであり、これによって、より精密なパターンニングが可能となり、更なる半導体集積回路の微細化、高集積化に十分対応することが可能となる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 4 3 2 1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社

2 . 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 1 1 日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社